

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-188812

(43)Date of publication of application : 22.07.1997

(51)Int.Cl.

C08L 79/08  
C08K 3/04  
C08K 5/3415

(21)Application number : 08-002908

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 11.01.1996

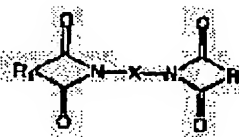
(72)Inventor : YOSHIMURA TOMOMI  
YAMASHITA WATARU  
OTA MASAHIRO

## (54) CRYSTALLIZATION ACCELERATOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a crystallization accelerator for a crystalline polyimide by mixing at least one compd. having a bisimide structure represented by a specific formula with a carbon powder.

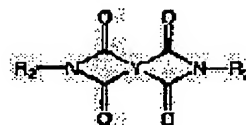
SOLUTION: A bisimide compd. represented by formula I or III (wherein R1 is a 630C divalent arom. group; X is a group represented by formula II; X1 is a direct bond, an ether bond, etc.; R2 is C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> or a 6-30C monovalent arom. group; Y is a group represented by formula IV; and Y1 is a direct bond, an ether bond, etc.) is obtd. by imidizing 1 equivalent of a diamine (e.g. diaminodiphenyl ether) with about 2-2.5 equivalents of a dicarboxylic anhydride (e.g. phthalic anhydride) in an org. solvent at about 25° C or lower. A crystallization accelerator for a crystalline polyimide is obtd. by mixing the bisimide compd. with a carbon powder (e.g. carbon black) in a wt. ratio of (1:9)-(9:1). A polyimide resin compsn. is prepd. by mixing and melt kneading 100 pts.wt. crystalline polyimide with 1-50 pts.wt. above accelerator and, if necessary, up to 70 pts.wt. reinforcement (e.g. carbon fibers) with an extruder, etc.



I



II



III



IV

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-188812

(43) 公開日 平成9年(1997)7月22日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 79/08	L R B		C 0 8 L 79/08	L R B
C 0 8 K 3/04			C 0 8 K 3/04	
5/3415			5/3415	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-2908

(22) 出願日 平成8年(1996)1月11日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 吉村 知美

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 山下 渉

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 太田 正博

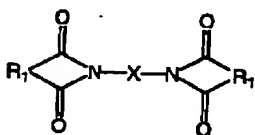
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 結晶化促進剤

(57) 【要約】

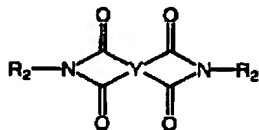
本発明は、結晶性ポリイミドの結晶化速度を速めるための結晶化促進剤、およびその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 一般式 (1)



(1)

および/または、一般式 (2)



(2)

で表されるビスイミド構造を有する化合物の少なくとも1種以上と、炭素粉からなることを特徴とする結晶性ポリイミド用結晶化促進剤。

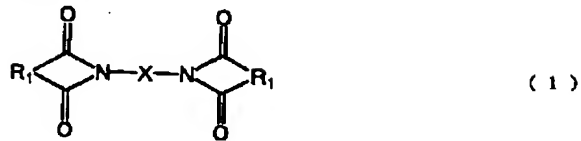
【効果】 本発明による結晶化促進剤は、結晶性ポリイミ

ドの諸物性を損なうことなく結晶化速度を増大させ、射出成形時の冷却過程で成形物の結晶化を可能とした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) (化 1)

【化 1】

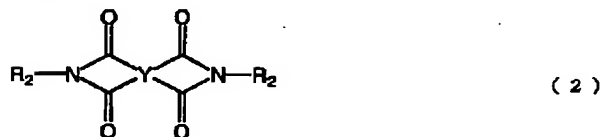


(式中、R<sub>1</sub> は炭素数 6～30 の二価の芳香族基を、X は



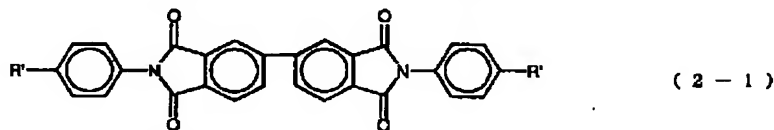
から選ばれた少なくとも一種の二価の基を表す。ここで、X<sub>1</sub> は、直結結合、エーテル結合、スルフィド結合、炭素数 1～10 の炭化水素基、カルボニル基、スルホニル基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、炭素数 6～18 の芳香族基からなる群からなる少なくとも 1 種以上の二価の基を表す。) および/または、一般式 (2) (化 2)

【化 2】

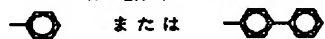


で表されるビスイミド類を主成分に有する請求項 1 記載の結晶性ポリイミド用結晶化促進剤。

【請求項 3】 一般式 (2) において、Y がビフェニル



(式中 R' は、 $-C_nH_{2n+1}$  ( $n=0\sim 3$ )、



で表されるビスイミド類を主成分に有する請求項 1 記載の結晶性ポリイミド用結晶化促進剤。

【請求項 4】 炭素粉の主成分がカーボンブラックである請求項 1 記載の結晶性ポリイミド用結晶化促進剤。

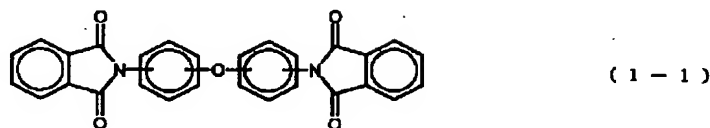
(式中 R<sub>2</sub> は、 $-C_nH_{2n+1}$  ( $n=0\sim 3$ ) または炭素数 6～30 の一価の芳香基を、Y は



からなる 4 価の基である。ここで Y<sub>1</sub> は、直結結合、エーテル結合、スルフィド結合、炭素数 1～10 の炭化水素基、カルボニル基、スルホニル基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、炭素数 6～18 の芳香族基からなる群から少なくとも 1 種以上の 2 価の基を表す。) で表されるビスイミド構造を有する化合物の少なくとも一種以上と、炭素粉の混合物から成ることを特徴とする結晶性ポリイミド用結晶化促進剤。

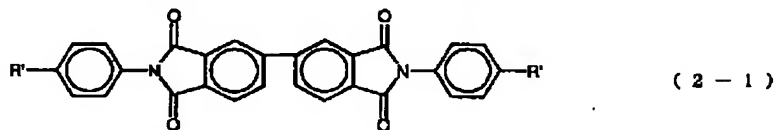
【請求項 2】 一般式 (1) において、X がジフェニルエーテル基、R<sub>1</sub> がベンゼン環である一般式 (1-1) (化 3)

【化 3】



基、R<sub>2</sub> がベンゼン環又は、パラ位が置換されたベンゼン環である一般式 (2-1) (化 4)

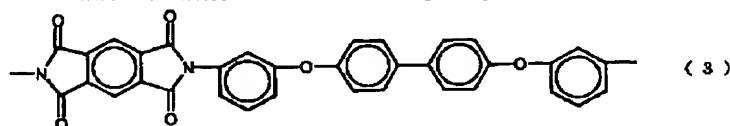
【化 4】



【請求項 5】 一般式 (1) 及び/又は、一般式 (2) で表されるビスイミド物と炭素粉から成る混合物において、ビスイミド化合物と炭素粉の重量比が 1/9～9/1であることを特徴とする請求項 1 記載の結晶性ポリイミド用結晶化促進剤。

【請求項 6】 式 (3) (化 5)

【化 5】



で表される繰返し構造単位を有する結晶性ポリイミド 100重量部に対して上記の一般式(1)および/または一般式(2)で表されるビスイミド化合物と炭素粉の混合物から成る結晶性ポリイミド用結晶化促進剤 1~50重量部を含有して成るポリイミド系樹脂組成物。

【請求項7】請求項6記載のポリイミド系樹脂組成物 100重量部と炭素繊維、ガラス繊維、芳香族ポリアミド繊維及びチタン酸カリウム繊維から選ばれる繊維状補強材 0~70重量部を含有してなるポリイミド系樹脂組成物。

【請求項8】請求項6記載のポリイミド系樹脂組成物および/または請求項7記載のポリイミド系樹脂組成物から得られる射出成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、結晶性ポリイミド用の結晶化促進剤に関する。更に詳しくは、結晶性ポリイミド用の結晶化促進剤、それらの製造方法、および結晶性ポリイミドと結晶化促進剤からなるポリイミド樹脂

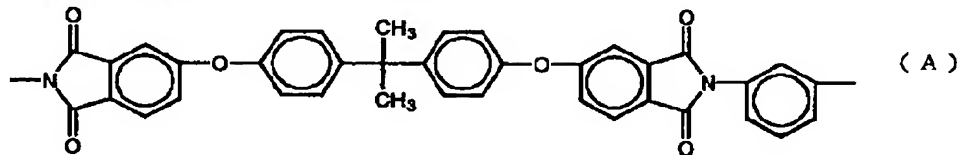
組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドは、その優れた耐熱性に加え、機械物性、耐薬品難燃性、電気特性等において優れた特性を有するため、成形材料、複合材料、電気・電子部品等の分野において幅広く用いられている。成形材料、複合材料用ポリイミドとしては、商品名Vespel(デュポン社製)、あるいは商品名Upimol(宇部興産社製)が知られているが、いずれのポリイミドも不溶不融であるため、前駆体であるポリアミド酸を経由する焼結成形などの特殊な手法を用いて成形しなければならず、成形加工性に難がある。さらにはこの手法では複雑な形状の加工品が得られ難く、満足な成形品を得るには更に切削等により仕上げ加工をしなければならないなど、加工工程、コスト等に大きな問題を抱えている。成形加工性が改善された、射出成形可能な熱可塑性ポリエーテルイミドとして、式(A)(化6)

【0003】

【化6】

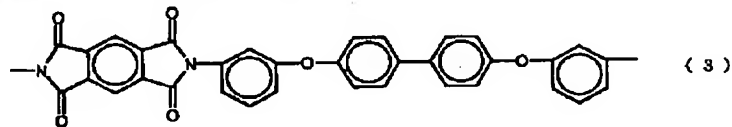


で表される繰返し構造単位を有するポリイミド(ゼネラルエレクトリック社製;商品名Ultem)が知られている(U. S. Pat. 3,730,946号、3,847,867号、3,847,869号)。しかしながら、このポリイミドは完全非晶性であり、ガラス転移温度( $T_g$ )が215℃であることから、十分な耐熱性を有しているとは言えない。すなわち、実質的な使用限界温度である荷重たわみ温度(DTUL)を例にとると、

炭素繊維補強材を用いない場合、Ultemで200℃、炭素繊維30wt%含有の場合、Ultemで212℃と低く、スーパーエンブラとしては満足のゆく耐熱性ではない。一方、成形加工性、耐熱性に優れた射出成形可能な熱可塑性ポリイミドとして、式(3)(化7)

【0004】

【化7】



で表される繰返し構造単位を有するポリイミド(三井東圧化学社製;商品名AURUM)が開発された(特開昭62-68817号公報)。このポリイミドはガラス転移温度が250℃であるため、DTULは、補強材なしのAURUMで238℃、炭素繊維30wt%含有のAURUM(以下、CF30-AURUMという。)で248℃と先に述べたポリイミド・Ultemよりも高耐熱性である。

【0005】さらには、式(3)のポリイミドは本質的に結晶性である。式(3)のポリイミドが熔融状態から冷却する場合、冷却速度が10℃/min以上では非晶状態のままであるが、10℃/min未満では結晶化が進行する。また、ある特定の熱処理(アニール処理)に

より結晶化させることができる。結晶化させた場合のDTULは、補強材なしの場合AURUMで260℃、CF30-AURUMで349℃と格段に高い耐熱性を有している。そのため、結晶化、あるいは結晶化速度をコントロールするための手法が種々検討されてきた。例えば、結晶化速度を遅くするための手法として、式(3)のポリイミドに所定量の第3成分モノマーを共重合導入する手法である(特開平03-47837号公報)。しかしながら、この技術は結晶化を遅延させることを目的とし、非晶状態を長時間保つための手法がある。

【0006】それに対して、結晶化を速めるための手法は未だ見いだされていない。結晶化速度が著しく大きく

なれば、射出成形時に金型内で成形物を結晶化することが可能であり、前述のアニール処理のような特別な処理は必要でなくなる。この様な観点から、熔融射出成形が可能な結晶性ポリイミド（例えば前述のAURUM）の分野では、結晶化速度を増大するための結晶化促進剤の開発が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、結晶性ポリイミドの結晶化速度を速めるためのビスイミドと炭素粉の混合系結晶化促進剤を提供するものである。

【0008】

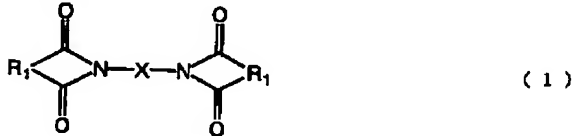
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定構造のビスイミドと炭素粉の混合物が、結晶性ポリイミドの結晶化速度を著しく速めることを見だし本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明は

〔1〕一般式（1）（化8）

【0010】

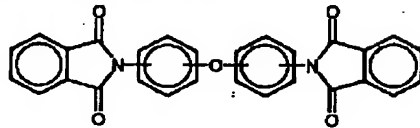
〔化8〕



（式中、R1は炭素数6～30の二価の芳香族基を、Xは



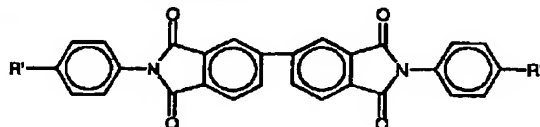
から選ばれた少なくとも一種の二価の基を表す。ここ



（1-1）

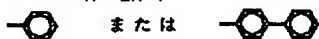
で表されるビスイミド類を主成分に有する〔1〕記載の結晶性ポリイミド用結晶化促進剤。

〔3〕及び、一般式（2）において、Yがビフェニル基、R2がベンゼン環もしくはパラ位が置換されたベン



（2-1）

（式中R'は、 $-C_nH_{2n+1}$ （ $n=0\sim3$ ）、



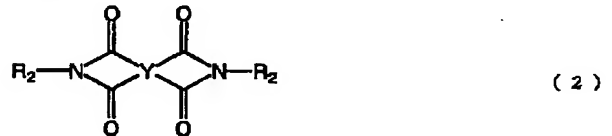
で表されるビスイミド類を主成分に有する〔1〕記載の結晶性ポリイミド用結晶化促進剤。

〔4〕炭素粉の主成分がカーボンブラックである〔1〕

で、X1は、直結結合、エーテル結合、スルフィド結合、炭素数1～10の炭化水素基、カルボニル基、スルホニル基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、炭素数6～18の芳香族基からなる群から少なくとも1種以上の2価の基を表す。）および／または、一般式（2）（化9）

【0011】

〔化9〕



（式中R2は、 $-C_nH_{2n+1}$ （ $n=0\sim3$ ）または炭素数6～30の1価の芳香族基を、Yは



からなる4価の基である。ここでY1は、直結結合、エーテル結合、スルフィド結合、炭素数1～10の炭化水素基、カルボニル基、スルホニル基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、炭素数6～18の芳香族基からなる群から少なくとも1種以上の2価の基を表す。）で表されるビスイミド構造を有する化合物の少なくとも一種以上と炭素粉の混合物から成ることを特徴とする結晶性ポリイミド用結晶化促進剤。

〔2〕一般式（1）において、Xがジフェニルエーテル基、R1がベンゼン環である一般式（1-1）（化10）

【0012】

〔化10〕

ゼン環である一般式（2-1）（化11）

【0013】

〔化11〕

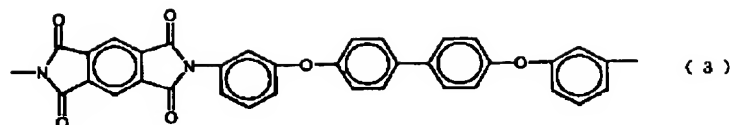
記載の結晶性ポリイミド用結晶化促進剤。

〔5〕一般式（1）及び／又は、一般式（2）で表されるビスイミド化合物と炭素粉から成る混合物において、ビスイミド混合物と炭素粉の重量比が1／9～9／1であることを特徴とする〔1〕記載の結晶性ポリイミド用結晶化促進剤。

【6】式(3) (化12)

【0014】

【化12】



で表される繰り返し構造単位を有する結晶性ポリイミド 100重量部に対して上記の一般式(1) および/または一般式(2) で表されるビスイミド化合物と炭素粉の混合物から成る結晶性ポリイミド用結晶化促進剤 1~50重量部を含有して成るポリイミド系樹脂組成物。

【7】 【6】 記載のポリイミド系樹脂組成物 100重量部と炭素繊維、ガラス繊維、芳香族ポリアミド繊維及びチタン酸カリウム繊維から選ばれる繊維状補強材 0~70重量部を含有してなるポリイミド系樹脂組成物。

【8】 【6】 記載のポリイミド系樹脂組成物および/または【7】 記載のポリイミド系樹脂組成物から得られる射出成形物。

【0015】

【発明の実施の形態】 上記一般式(1-1) で表されるビスイミドに用いられるジアミンは、ジアミノジフェニルエーテル類であるが、具体的には、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、である。更に望ましくは3,4'-ジアミノジフェニルエーテルである。

【0016】 本発明において、結晶化促進能を有する上記一般式(1-1) で表させるビスイミドは、前記ジアミノジフェニルエーテル類を必須ジアミンとするが、本発明の目的を損なわない範囲で他のジアミンからなるビスイミドが含まれてもかまわない。他のジアミンとしては、具体的にはm-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、m-アミノベンジルアミン、p-アミノベンジルアミン、ビス(3-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノフェニル)スルホキシド、ビス(4-アミノフェニル)スルホキシド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホキシド、ビス(3-アミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロ

パン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1,1-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2,2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2,2-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ケトン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホキシド、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1,4-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、

【0017】 1,3-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ベンゼン、4,4'-ビス[3-(4-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[3-(3-アミノフェノキシ)ベンゾイル]ジフェニルエーテル、4,4'-ビス[4-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4,4'-ビス[4-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、ビス[4-(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、1,4-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル]ベンゼン、1,3-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル]ベンゼン、1,3-

ビス [4-(4-アミノ-6-トリフルオロメチルフェノキシ)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1,3-ビス [4-(4-アミノ-6-フルオロフェノキシ)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1,3-ビス [4-(4-アミノ-6-メチルフェノキシ)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、1,3-ビス [4-(4-アミノ-6-シアノフェノキシ)- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル] ベンゼン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジフェノキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノ-5,5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-4,5'-ジフェノキシベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-4-フェノキシベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-5-フェノキシベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-5'-フェノキシベンゾフェノン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジビフェノキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノ-5,5'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-4,5'-ジビフェノキシベンゾフェノン、3,3'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノ-5-ビフェノキシベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-4-ビフェノキシベンゾフェノン、3,4'-ジアミノ-5-ビフェノキシベンゾフェノン、1,3-ビス(3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノ-4-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノ-5-フェノキシベンゾイル) ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1,4-ビス(3-アミノ-4-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノ-5-ビフェノキシベンゾイル) ベンゼン、2,6-ビス [4-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾニトリル、2,6-ビス [4-(4-アミノ- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビストリフルオロメチルベンジル) フェノキシ] ベンゾニトリル、2,6-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェノキシ] ベンゾニトリル、2,6-ビス [4-(4-アミノベンゾイル) フェノキシ] ベンゾニトリル等が挙げられる。

【0018】さらには、本発明において、結晶化促進能を有する上記一般式(1-1)で表されるビスイミドは、無水フタル酸を必須ジカルボン酸無水物とするが、本発明の目的を損なわない範囲で他のジカルボン酸無水物からなるビスイミドが含まれてもかまわない。その他のジカルボン酸無水物としては、例えば、2,3-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、3,4-ベンゾフェノンジカルボン酸無水物、2,3-ジカルボキシフェニルフェニルエーテル無水物、3,4-ジカルボキシフェニルフェニルエーテル無水物、2,3-ビフェニルジカルボン酸無水物、3,4-ビフェニルジカルボン酸無水物、2,3-ジカルボキシフェニルフェニルスルホン無水物、3,4-ジカルボキシフェニルフェニルスルホン無水物、2,3-ジカルボキシフェニルフェニルスルフィド無水物、3,4-ジカルボキシフェニルフェニルスルフィド無水物、1,2-ナフタレンジカルボン酸

無水物、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、1,8-ナフタレンジカルボン酸無水物、1,2-アントラセンジカルボン酸無水物、2,3-アントラセンジカルボン酸無水物、1,9-アントラセンジカルボン酸無水物等が挙げられる。本発明における一般式(1-1)のビスイミドの製造方法は、従来知られているイミド化反応が全て適用できる。無水フタル酸の使用量は、ジアミノジフェニルエーテル類に対して2倍当量以上であれば良いが、後処理の煩雑さ、コスト等を考慮して、2~2.5倍当量の範囲で用いるのが望ましい。また反応は、有機溶媒中で行うのが特に好ましい。ここで用いられる溶媒は、好ましくはN,N-ジメチルアセトアミドであるが、その他使用できる溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ピロリン、ピコリン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、m-クレゾール酸、p-クロロフェノール、アニソール、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。また、これらの有機溶媒は単独でも2種類以上混合して用いても差し支えない。

【0019】反応温度は通常250℃以下、好ましくは150℃以下である。反応圧力は特に限定されず、常圧で十分実施できる。反応時間はジアミノジフェニルエーテル類の種類、溶媒の種類および反応温度によって異なり、通常4~24時間で十分である。更にイミド化の方法としては、前駆体であるビスアミド酸を100~300℃に加熱してイミド化するか、または無水酢酸等のイミド化剤を用いて化学イミド化することにより、ビスアミド酸から2分子の水が脱水した構造であるビスイミドが得られる。

【0020】上記一般式(2-1)で表されるビスイミドに用いられるモノアミンは、具体的には、アニリン、p-トルイジン、4-n-エチルアニリン、4-n-プロピルアニリン、4-アミノビフェニル、4-アミノ-p-ターフェニル、である。更に望ましくはp-トルイジンである。また、ここで用いられるモノアミンは、一種類または二種類以上でもよい。

【0021】本発明において、結晶化促進能を有する上記一般式(2-1)で表されるビスイミドは、前記3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を必須酸無水物とするが、本発明の目的を損なわない範囲で他の酸無水物からなるビスイミドが含まれてもかまわない。その他の酸無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二



無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,7,8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられるが、上記の酸無水物が一種類または二種類以上混合して使用してもかまわない。

【0022】また、本発明において、結晶化促進能を有する上記一般式(2-1)で表されるビスイミドは、前記モノアミン類を必須モノアミンとするが、本発明の目的を損なわない範囲で他のモノアミンからなるビスイミドが含まれてもかまわない。他のモノアミンとしては、具体的には、o-トルイジン、m-トルイジン、2,3-キシリジン、2,4-キシリジン、2,5-キシリジン、2,6-キシリジン、3,4-キシリジン、3,5-キシリジン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、2,3,4-トリメチルアニリン、2,3,6-トリメチルアニリン、2-n-プロピルアニリン、3-n-プロピルアニリン、2-エチル-3-メチルアニリン、2-エチル-4-メチルアニリン、2-エチル-5-メチルアニリン、2-エチル-6-メチルアニリン、3-エチル-4-メチルアニリン、3-エチル-5-メチルアニリン、4-エチル-2-メチルアニリン、4-エチル-3-メチルアニリン、o-クロロアニリン、m-クロロアニリン、p-クロロアニリン、o-ブromoアニリン、m-ブromoアニリン、p-ブromoアニリン、o-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、o-アニシジン、m-アニシジン、p-アニシジン、o-フェネチジン、p-フェネチジン、m-フェネチジン、o-アミノベンズアルデヒド、m-アミノベンズアルデヒド、

【0023】p-アミノベンズアルデヒド、o-アミノベンズニトリル、m-アミノベンズニトリル、p-アミノベンズニトリル、2-アミノビフェニル、3-アミノビフェニル、2-アミノ-p-ターフェニル、3-アミノ-p-ターフェニル、2-アミノ-o-ターフェニル、3-アミノ-o-ターフェニル、4-アミノ-o-ターフェニル、2-アミノ-m-ターフェニル、3-アミノ-m-ター

フェニル、4-アミノ-m-ターフェニル、2-アミノフェニルフェニルエーテル、3-アミノフェニルフェニルエーテル、4-アミノフェニルフェニルエーテル、2-アミノベンゾフェノン、3-アミノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、2-アミノフェニルフェニルスルフィド、3-アミノフェニルフェニルスルフィド、4-アミノフェニルフェニルスルフィド、2-アミノフェニルフェニルスルホン、3-アミノフェニルフェニルスルホン、4-アミノフェニルフェニルスルホン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、 $\beta$ -ナフチルアミン、1-アミノ-2-ナフトール、2-アミノ-1-ナフトール、4-アミノ-1-ナフトール、5-アミノ-1-ナフトール、5-アミノ-2-ナフトール、7-アミノ-2-ナフトール、8-アミノ-1-ナフトール、8-アミノ-2-ナフトール、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン、9-アミノアントラセン等が挙げられるが、上記のモノアミンを一種類または二種類以上混合して使用してもかまわない。

【0024】本発明における一般式(2-1)のビスイミドの製造方法は、従来知られているイミド化反応が全て適用できる。モノアミン類の使用量は、酸無水物に対して2倍当量モル以上であれば良いが、後処理の煩雑さ、コスト等を考慮して、2~2.5倍当量モルの範囲で用いるのが望ましい。また反応は、有機溶媒中で行うのが特に好ましい。ここで用いられる溶媒は、好ましくはN,N-ジメチルアセトアミドであるが、その他使用できる溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメトキシアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルカプロラクタム、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、1,2-ビス(2-メトキシエトキシ)エタン、ビス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]エーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、ピロリン、ピコリン、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、m-クレゾール酸、p-クロロフェノール、アニソール、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。また、これらの有機溶媒は単独でも2種類以上混合して用いても差し支えない。

【0025】反応温度は通常250℃以下、好ましくは150℃以下である。反応圧力は特に限定されず、常圧で十分実施できる。反応時間はモノアミン類の種類、溶媒の種類および反応温度によって異なり、通常4~24時間で十分である。更にイミド化の方法としては、前駆体であるビスアミド酸を100~300℃に加熱してイミド化するか、または無水酢酸等のイミド化剤を用いて化学イミド化することにより、ビスアミド酸から2分子の水が脱水した構造であるビスイミドが得られる。

【0026】本発明において、請求項1および請求項4記載のカーボンブラックの平均1次粒径は1~100nmが適当である。好ましくは1~70nm、さらに好ましくは1~50nmである。本発明で用いられるカーボンブラックとしては一般的に市販されている通常のカーボンブラックが問題なく使用できる。市販されているカーボンブラックとしては三菱カーボンブラック（三菱化成工業）、シースト、トーカブラック（東海カーボン）、デンカブラック（デンカ）、ケッチエンブラック（アクゾ）、RAVEN（コロムビア・カーボン）がある。好ましくはトーカブラック（東海カーボン）である。これらのカーボンブラック単独あるいは二種以上混合して使用される。

【0027】本発明の一般式（1）及び一般式（2）で表されるビスイミドの混合物からなることを特徴とする結晶化促進剤において、混合物の重量比は0/10~10/0である。好ましくは、一般式（1）及び一般式（2）で表されるビスイミドの混合物からなることを特徴とする結晶化促進剤において、混合物の重量比は3/7~7/3である。さらに好ましくは、一般式（1）及び一般式（2）で表されるビスイミドの混合物からなることを特徴とする結晶化促進剤において、混合物の重量比は4/6~6/4である。

【0028】本発明の一般式（1）および/または一般式（2）の少なくとも一種以上と炭素粉の混合物から成ることを特徴とする結晶化促進剤において一般式（1）および/または一般式（2）の少なくとも一種以上と炭素粉の混合比は1/9~9/1である。好ましくは、一般式（1）および/または一般式（2）の少なくとも一種以上と炭素粉の混合比は3/7~7/3である。

【0029】本発明の結晶化促進剤は、いずれの結晶性ポリイミドに対しても適用できるが、特に上記式（3）で表される結晶性ポリイミド（三井東圧化学社製；商品名AURUM）の結晶化促進剤として有効である。上記ポリイミドと本発明の結晶化促進剤の配合割合は、上記式（3）のポリイミド100重量部に対して、一般式（1）および/または一般式（2）の少なくとも一種以上と炭素粉の混合物から成ることを特徴とする結晶化促進剤が1~50重量部である。結晶化促進剤の含有量が1重量部未満では十分な結晶化が進まず、また50重量部を越えると、得られた射出成形物の機械的強度が十分でない。更に好ましくは、上記ポリイミドと本発明の結

晶化促進剤の配合割合は、上記式（3）のポリイミド100重量部に対して、一般式（1）及び一般式（2）で表されるビスイミドの混合物で表される結晶化促進剤が5~30重量部である。

【0030】また、結晶化促進剤の添加方法として通常公知の方法が用いられるが、ポリイミド粉末および結晶化促進剤を乳鉢、ヘンシェルミキサー、ドラムブレンダー、タンブラーブレンダー、ボールミル、リボンブレンダー等を利用して予備混練した後、熔融混合機、熱ロール等を用いてペレットや粉状混合物を得る方法が最も一般的であり、本特許においてもこの手法を実行できる。

【0031】また、本発明は、熔融成形に供する場合、本発明の目的を損なわない範囲で他の熱可塑性樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリアミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリフェニルスルフィド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、変成ポリフェニレンオキシド、式（3）以外のポリイミドを目的に応じて適当量を配合することも可能である。

また、更に通常の樹脂組成物に使用する次のような充填剤等を発明の目的を損なわない範囲で用いてもよい。すなわち、グラファイト、カーボランダム、ケイ石粉、二硫化モリブデン、フッ素系樹脂などの耐摩耗性向上剤、ガラス繊維、カーボン繊維等の補強剤、三酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の難燃性向上剤、クレー、マイカ等の電気的特性向上剤、アスベスト、シリカ、グラファイト等の耐トラッキング向上剤、硫酸バリウム、シリカ、メタケイ酸カルシウム等の耐酸性向上剤、鉄粉、亜鉛粉、アルミニウム粉、銅粉等の熱伝導度向上剤、その他ガラスビーズ、ガラス球、タルク、ケイ藻度、アルミナ、シラスバルン、水和アルミナ、金属酸化物、着色料等である。

#### 【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。尚、実施例中のビスイミド、およびポリイミド樹脂組成物の物性は以下の方法により測定した。

融点（ $T_m$ ）；DSC（マック・サイエンス社DSC-3100シリーズ）により測定。

結晶化挙動；DSC（マック・サイエンス社DSC-3100シリーズ）により、結晶化温度（ $T_c$ ）および結晶エネルギー（ $\Delta H_c$ ）を測定。DSCのパターンは、

- ① 室温 → （昇温速度20℃/min） → 420℃
- ② 420℃ → （冷却速度20℃/min） → 200℃
- ③ 200℃ → （昇温速度20℃/min） → 420℃

の3段階ステップによる。

5%重量減少温度；空气中にてDTA-TG（マック・サイエンス社DTA-TG2000シリーズ）により測定。

アイゾット衝撃強度；ASTM D-256に準じて測

定。

荷重たわみ温度（DTUL）；ASTM D-648に準じて測定。

【0033】（合成例1）攪拌機、還流冷却器、および窒素導入管を備えた容器に、3,4'-ジアミノジフェニル

エーテル 20.03 g (0.1 モル)、無水フタル酸 32.58 g (0.22 モル)、 $\gamma$ -ピコリン 1.39 g、*m*-クレゾール 80.08 g を装入し、窒素雰囲気下で撹拌しながら 150℃ まで加熱昇温した。その後 150℃ で 3 時間反応したところ、その間に 3.6 ml の水の留出が確認された。

【0034】反応終了後室温まで冷却し、約 20 ml のメタノールを装入後、ビスイミド粉を濾別した。このビ

	C	H	N
計算値 (%)	73.03	3.51	6.09
実測値 (%)	72.72	3.69	5.87

また、ビスイミドの融点 (T<sub>m</sub>) は 209℃ であり、5% 重量減少温度 (T<sub>d5</sub>) は 400℃ であった。

【0035】(合成例 2) 撹拌機、還流冷却器、および窒素導入管を備えた容器に、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 29.42 g (0.1 モル)、*p*-トルイジン 23.58 g (0.22 モル)、 $\gamma$ -ピコリン 5.60 g、*m*-クレゾール 110.80 g を装入し、窒素雰囲気下で撹拌しながら 150℃ まで加熱昇温した。その後 150℃ で 3 時間反応したところ、その間

	C	H	N
計算値 (%)	76.26	4.27	5.93
実測値 (%)	75.88	4.16	5.64

また、ビスイミドの融点 (T<sub>m</sub>) は 333.6℃、380.1℃ であり、5% 重量減少温度 (T<sub>d5</sub>) は 406.6℃ であった。

【0037】結晶性ポリイミドである AURUM#450 (三井東圧化学社製) 100 重量部に上記の合成例 1 のビスイミド及び合成例 2 のビスイミドの混合重量比が 5/5 であるビスイミド化合物とカーボンブラックの混合比が 1/1 である結晶化促進剤を 5 重量部添加し混合した後、口径 30mm の単軸押出機により熔融混練し、ストランドを空冷、切断してペレットとした。このペレットの DSC 測定したところ、冷却速度 20℃/min の過程において結晶化温度 (T<sub>c</sub>) 330℃、結晶エネルギー 32.3 J/g が観察された。すなわち本実施例のビスイミド 2 種とカーボンブラックを添加したことにより、結晶性ポリイミド AURUM がより極めて結晶化し易くなった。

【0038】さらに、得られたペレットを用いてアーブルグ射出成形機 (射出圧力 500 kg/cm<sup>2</sup>、シリンダー温度 410℃) で射出成形し、金型内において冷却速度 20℃/min で 180℃ まで冷却し、JIS 規格のアイソット衝撃強度用試験片 (ノッチ付き) を得た。この試験片のアイソット衝撃強度値 (I<sub>Z</sub>) は 8.5 kg·cm/cm、荷重たわみ温度 (DTUL) は 257℃ であった。

【0039】(実施例 2~5) 実施例 1 における合成例 1 のビスイミド及び合成例 2 のビスイミドの混合重量比

スイミド粉をメタノールで洗浄した後、窒素中で 50℃ 12 時間、180℃ 6 時間乾燥して、ビスイミド粉 44.48 g (収率 96.5%) を得た。尚、このビスイミド粉の赤外吸収スペクトルを図 1 に示す。1720 cm<sup>-1</sup> と、1780 cm<sup>-1</sup> にイミド環の特性吸収が観測された。また、HPLC における純度は 99.9% であり、元素分析値は以下の通りであった。

に 3.6 ml の水の留出が確認された。

【0036】反応終了後室温まで冷却し、約 20 ml のメタノールを装入後、ビスイミド粉を濾別した。このビスイミド粉をメタノールで洗浄した後、窒素中で 50℃ 12 時間、250℃ 2 時間乾燥して、ビスイミド粉 91.80 g (収率 90.3%) を得た。尚、このビスイミド粉の赤外吸収スペクトルを図 2 に示す。1720 cm<sup>-1</sup> と、1780 cm<sup>-1</sup> にイミド環の特性吸収が観測された。また、元素分析値は以下の通りであった。

とビスイミド化合物とトーカブラックの混合重量比を変更した以外は実施例 1 と全く同様にして各種測定を行った。表 1 にはビスイミドの混合重量比、ビスイミド化合物とトーカブラックの混合重量比、さらには結晶性ポリイミド AURUM と混合した場合の、結晶化促進剤の添加量、結晶化温度、結晶エネルギー、および射出成形体のアイソット衝撃強度値、荷重たわみ温度 (DTUL) を実施例 1 の結果と併せて示す。

【0040】(比較例 1) 本質的に結晶性であるポリイミド AURUM のみに付いて DSC を測定したところ、冷却速度 20℃/min の過程において結晶化温度は全く観察されなかった。すなわち、このポリイミドは急冷下では結晶化しないことが判る。従って DTUL は 236℃ で、実施例 1 の結果より明らかに劣る。この結果を表 1 に併せて示す。

【0041】(比較例 2~3) 実施例 1 で得られた合成例 1 のビスイミド及び合成例 2 のビスイミドについて、ビスイミド化合物とトーカブラックの混合重量比が本発明の組成範囲外の樹脂組成物試験片を作成し、前記実施例と同様のアイソット衝撃強度試験および荷重たわみ温度測定を行った。その結果を表 1 に併せて示す。ビスイミドの混合比が本発明の組成範囲外の場合は組成範囲内の場合より明かに冷却過程で結晶化が劣る。

【0042】

【表 1】

表1

	結晶化促進剤の組成				AURUM/結晶化促進剤の混合物の物性				
	BIの混合重量比 #1		BI化合物とTBの 混合重量比 #4		結晶化促進剤 の添加量 (重量部)	Tc#5 (°C)	$\Delta Hc$ #6 (J/g)	IZ#7 (kg/cm <sup>2</sup> )	DTUL (°C) #8
	BI(1)#2	BI(2)#3	BI混合物	TB					
実施例 1	1.75	1.75	2.5	2.5	5	330	32.3	8.5	257
実施例 2	0	2.5	2.5	2.5	5	330	30.5	8.5	256
実施例 3	2.5	0	2.5	2.5	5	327	30.7	8.5	256
実施例 4	1.5	1.5	3.0	2.0	5	331	28.8	8.5	254
実施例 5	1.0	1.0	2.0	3.0	5	326	28.6	8.5	254
比較例 1	-	-	-	-	0	N.D. #8	N.D.	9.0	236
比較例 2	2.4	2.4	4.8	0.2	5	318	24.5	8.5	247
比較例 3	0.1	0.1	0.2	4.8	5	329	26.0	8.5	249

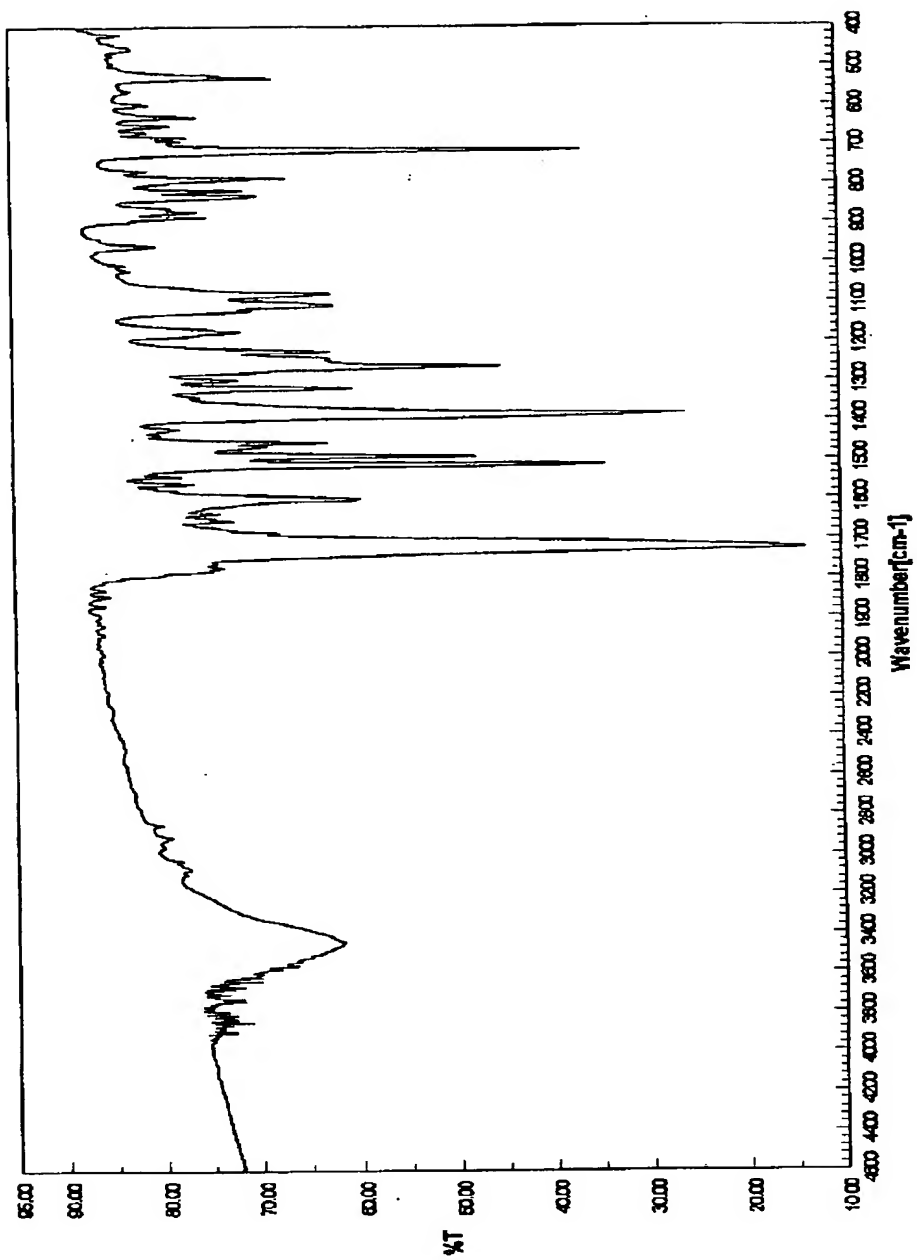
#1 BI:ビスイミド  
 #2 BI(1):合成例1のビスイミド  
 #3 BI(2):合成例2のビスイミド  
 #4 TB:トーカーブラック  
 #5 Tc:結晶化温度  
 #6  $\Delta Hc$ :結晶エンタルピー  
 #7 IZ:アイゾット衝撃強度  
 #8 DTUL:荷重たわみ速度  
 #9 N, D.:観測されず

【0043】

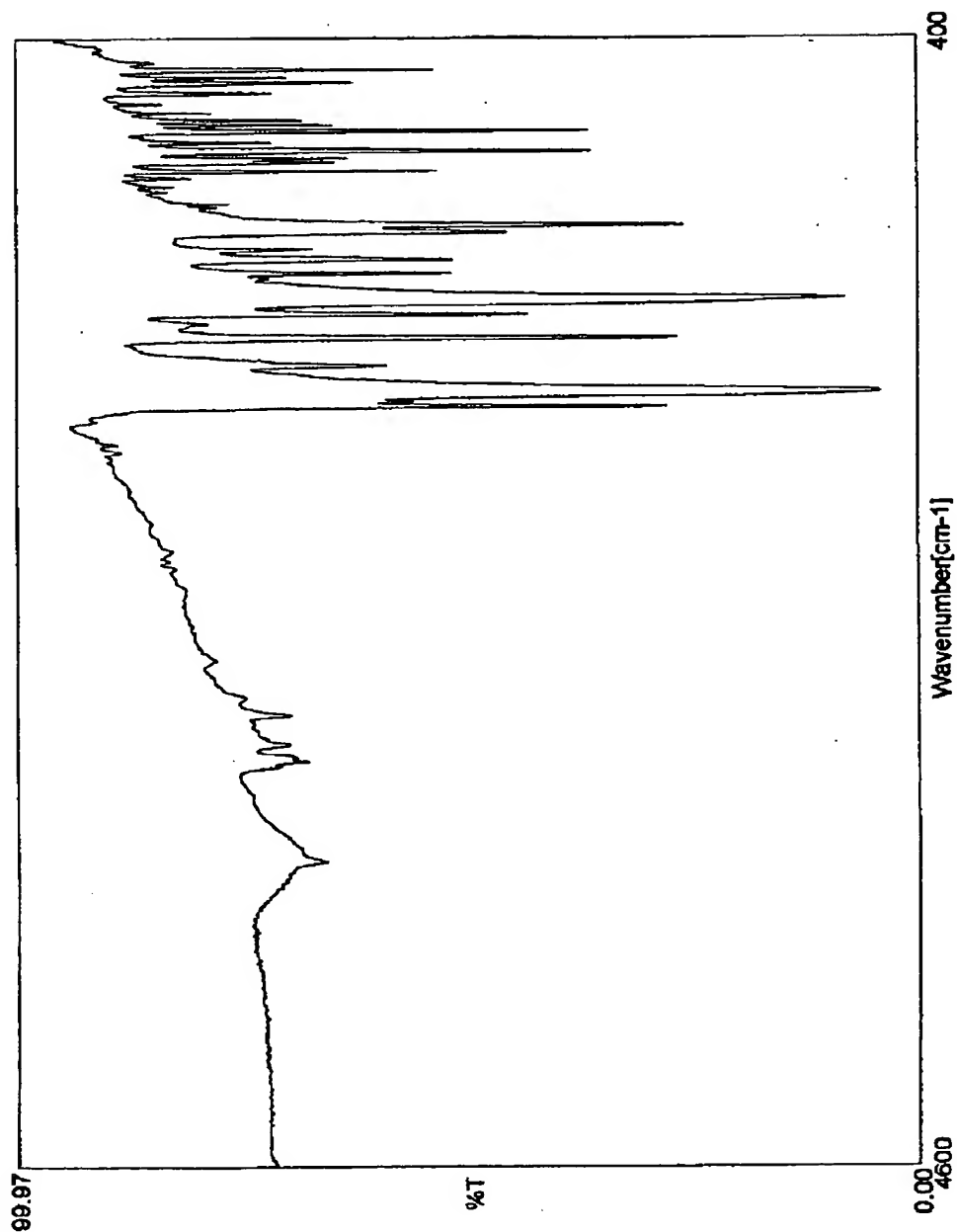
【発明の効果】本発明による結晶化促進剤は、結晶性ポリイミドの諸物性を損なうことなく、結晶化速度を著しく増大させる。そのため、本結晶化促進剤を結晶性ポリ

イミドに添加して溶融射出成形を行えば、冷却時にポリイミドを金型内において結晶化させることが可能となった。

【図1】



【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成 8 年 4 月 1 8 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】 前記の合成例 1 で得られたビスイミド粉の赤外吸収スペクトルの図を表す。

【図 2】 前記の合成例 2 で得られたビスイミド粉の赤外吸収スペクトルの図を表す。